

Requested Patent: FR2643370A1

Title:

POLYAZA DERIVATIVES AND THEIR METAL COMPLEXES FOR USE IN THE
FIXATION OF OXYGEN. ;

Abstracted Patent: EP0396435, B1 ;

Publication Date: 1990-11-07 ;

Inventor(s):

GUILARD ROGER (FR); JEAN CHRISTOPHE (FR); TAURIN LAURENT (FR);
BOISSELIER-COCOLIOS BRIGITTE (FR) ;

Applicant(s): AIR LIQUIDE (FR) ;

Application Number: EP19900400488 19900222 ;

Priority Number(s): FR19890002315 19890222 ;

IPC Classification:

B01D53/04; C07C229/16; C07D213/38; C07D233/64; C07D241/12; C07D257/02 ;

Equivalents:

AU5175990, AU641142, CA2027578, DE69020239D, DE69020239T, JP3504134T,
WO9009987, ZA9001363 ;

ABSTRACT:

Polynitrogenous derivatives comprising four or five coordinating functions capable of bonding with a metal atom, especially with cobalt. The invention concerns, more particularly, the use of metal complexes comprising said derivatives for the implementation of processes for recovering oxygen from a medium capable of containing this element, whereby the oxygen is, in a first stage, absorbed on the metallic complex, then, in a second stage, desorbed from said complex and recovered in an appropriate receptacle.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

(11) N° de publication :
(à utiliser aux pour les
commandes de reproduction)

2 643 370

(21) N° d'enregistrement national :

89 02315

(51) Int Cl³ : C 07 C 229/16; C 07 D 213/42, 241/12, 213/38;
C 07 D 257/02, 233/64; C 01 B 13/00; B 01 D 53/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22 février 1989.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 34 du 24 août 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, Société anonyme. — FR.

(72) Inventeur(s) : Brigitte Boisselier-Cocolos ; Christophe
Jean ; Laurent Taurin ; Roger Gullard.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : S.C. Ernest Gutmann et Yves Plass-
raud.

(54) Dérivés polyazotés et leurs complexes métalliques utilisables pour la fixation de l'oxygène.

(57) La présente invention concerne des dérivés polyazotés
comportant quatre ou cinq fonctions coordinantes susceptibles
de former une liaison avec un atome de métal, notamment
avec le cobalt.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation des
complexes métalliques comprenant ces dérivés pour la mise en
œuvre de procédés de récupération de l'oxygène à partir d'un
milieu susceptible d'en contenir, l'oxygène étant dans une
première étape absorbé sur le complexe métallique, puis, dans
une seconde étape, désorbé dudit complexe et récupéré dans
un récipient approprié.

FR 2 643 370 - A1

5 DERIVES POLYAZOTES ET LEURS COMPLEXES METALLIQUES
UTILISABLES POUR LA FIXATION DE L'OXYGENE

L'invention a pour objet des dérivés polyazotés dont les complexes métalliques constituent notamment des complexants de l'oxygène. Elle concerne également la préparation de ces dérivés et de leurs sels ainsi
10 que les applications de ces derniers en particulier pour séparer de l'oxygène d'un mélange gazeux.

Depuis la découverte par CALVIN en 1946, de molécules du type base de Schiff de cobalt capables de fixer reversiblement l'oxygène moléculaire, de nombreux
15 autres complexants ont été proposés pour séparer l'oxygène d'un mélange de gaz, et le récupérer sélectivement par désorption à partir du complexant.

Le complexant mis en contact avec le mélange gazeux renfermant l'oxygène peut se présenter sous
20 forme solide ou en solution dans un milieu aqueux ou organique.

Les complexants les plus couramment utilisés en solution aqueuse sont constitués par les polyamines linéaires ou cycliques, les polyamines éthers, ou
25 encore des acides aminés, ces composés étant complexés à un métal tel que le cobalt.

Les composés sus-mentionnés comportent au moins trois fonctions azotées ou fonctions coordinantes, c'est-à-dire capables d'établir une liaison de coordination avec un métal. Par fonction azotée, on désigne tout groupe renfermant au moins un atome
30 d'azote à savoir un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire ou un hétérocycle azoté.

L'intérêt d'un complexant est lié à différentes
35 caractéristiques physico-chimiques en particulier à sa

constante d'affinité pour l'oxygène, à une concentration donnée, et à sa durée de vie.

La séparation de l'oxygène d'un mélange gazeux est réalisée, dans un premier temps, par absorption complexante de l'oxygène avec un produit complexant approprié, suivie dans un second temps, par une étape de désorption de l'oxygène du complexant.

On conçoit donc aisément que la constante d'affinité pour l'oxygène d'un complexant ne doit pas être trop élevée de manière à ce que l'étape de désorption de l'oxygène à partir du complexant s'effectue avec une dépense d'énergie la plus faible possible.

Parmi les modes de désorption les plus usuels, on distinguera les méthodes utilisant d'une part le vide, et d'autre part le transfert d'électrons.

Dans le cas d'une désorption par le vide (telle que décrite dans le brevet US 393,711 de 1982), il a été déterminé par les inventeurs de la présente demande que la pression totale du gaz lors de la dépression doit avantageusement être supérieure ou égale à 0,07 bar à 15°C. Par conséquent, à une concentration de 0,1N, qui est la concentration de référence, la constante d'affinité du complexant doit préférentiellement être comprise entre 10^4 et 10^7 M⁻¹.l pour permettre une désorption par le vide satisfaisante.

Dans le cas d'une désorption par transfert d'électrons (par exemple suivant la méthode décrite dans la demande européenne n°0283761 de 1988), le complexant doit être électro-actif (c'est-à-dire capable d'être oxydé ou réduit sous l'effet d'une

électrode) et peut présenter une constante d'affinité supérieure ou égale à $10^4 M^{-1}$.

Par ailleurs, il est bien entendu que plus la durée de vie d'un complexant est longue, plus ce dernier sera d'intérêt commercial.

La durée de vie la plus longue observée à ce jour pour un complexant d'oxygène, en milieu aqueux, est de l'ordre d'un mois, à la concentration de $10^{-3} M$, pour le



composé de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (Mc Lendon et al, Inorganic. Chemistry, vol. 14, n° 10, 2322-2326 (1975)).

A la concentration de $0,1 M$, ce produit se dégrade beaucoup plus vite, et sa durée de vie est approximativement de l'ordre de 5 jours.

L'invention repose sur la mise en évidence par les inventeurs de l'intérêt de groupements fonctionnels donnés dans une structure de produit déterminée, au regard en particulier de l'abaissement de la constante d'affinité et de l'augmentation de la durée de vie.

L'invention a donc pour but de fournir des dérivés polyazotés capables après complexation à un métal, de fixer de l'oxygène.

Elle vise également à fournir des complexants de l'oxygène utilisables en solution aqueuse, possédant des durées de vie supérieures à un an, à la concentration de $0,1 M$.

L'invention a en outre pour but de fournir un procédé de préparation de ces dérivés polyazotés et des

complexes métalliques correspondants, exploitable industriellement.

L'invention vise encore à fournir un procédé de séparation de l'oxygène d'un mélange gazeux par absorption complexante permettant de récupérer aisément de l'oxygène dudit mélange gazeux, avec une dépense réduite en énergie pour l'étape de désorption.

Les dérivés polyazotés de l'invention sont caractérisés en ce qu'ils correspondent à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle y vaut 0 ou 1,

a) lorsque y = 0 :

. x_1 et x_2 valent 0 ou 1, x_1 et x_2 ne pouvant pas valoir 0 simultanément ;

. les constituants A, B et C, identiques ou différents, représentent :

- une chaîne alcoylène $-(\text{CH}_2)_x-$, dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 4, le cas échéant substituée par un, ou plusieurs, groupe P, ou par un, ou plusieurs, groupe P_1 , P_1 représentant un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P, P représentant :

* un groupe -COR dans lequel R représente un hydroxyle (-OH), une amine primaire, ou substituée par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, une fonction -OR' dans laquelle R' représente soit un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, soit un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone ;

5 * un cycle aromatique de 6 à 14 atomes
de carbone, le cas échéant substitué en position ortho
et/ou méta et/ou para par un atome d'halogène, un
groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy de 1
à 4 atomes de carbone, hydroxy, un groupe aryle, un
hétérocycle aromatique, un groupe nitro, un groupe
10 $-(CH_2)_t-COR$ dans lequel R a la signification indiquée
ci-dessus, et t représente un nombre entier de 0 à 4,
ou une amine primaire ou substituée par un, ou deux,
groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

15 * un hétérocycle aromatique, notamment
azoté, de 4 à 12 atomes de carbone, le cas échéant
substitué en position ortho, et/ou méta, et/ou para,
par un atome d'halogène, un groupe alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,
hydroxy, un hétérocycle aromatique, un groupe aryle, un
groupe nitro, un groupe $-(CH_2)_t-COR$ dans lequel R a la
20 signification indiquée ci-dessus et t représente un
nombre entier de 0 à 4, ou une amine primaire ou
substituée par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone,

25 * un groupe amine primaire, ou substitué par
un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

 * un groupe CN,

 * un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de
carbone,

30 * un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de
carbone,

 * une fonction hydroxyle,

 * un groupe nitro,

 * un atome d'halogène,

35 - un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone
dont 2 atomes de carbone sont engagés respectivement

dans une liaison avec W et X dans le cas de A, ou avec X et Y dans le cas de B, ou avec Y et Z dans le cas de C, ce cycle aromatique étant le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

- un groupe du type $-(CH_2)_{x_3}-V-(CH_2)_{x_4}-$ dans lequel

x₃ et x₄ sont des nombres entiers variant de 1 à 3, et V représente un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

les constituants X et Y, identiques ou différents, représentent respectivement :

- lorsque x₁ et x₂ valent respectivement 1 :

P₂

* un groupe $-N-$ dans lequel P₂ représente un atome d'hydrogène ou le groupe P ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

* un hétérocycle aromatique azoté, de 4 à 12 atomes de carbone dont 2 atomes de carbone sont engagés respectivement dans une liaison avec A et B dans le cas de X, ou avec B et C dans le cas de Y, cet hétérocycle étant le cas échéant, substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

- lorsque x₁ = 0 ou lorsque x₂ = 0, le substituant Y ou X respectivement terminal représente

* un groupe -COR dans lequel R a la signification indiquée ci-dessus.

* un hétérocycle aromatique azoté, de 4 à 12 atomes de carbone, le cas échéant substitué en

position ortho, et/ou méta, et/ou para, par un, ou
 5 plusieurs, groupe P et/ou P₁, P et P₁ ayant les
 significations indiquées ci-dessus,

* un groupe CN,

* un groupe

P₂

|

10

-N-P₃

dans lequel P₂ et P₃, identiques ou différents,
 représentent un atome d'hydrogène ou le groupe P ou P₁,
 P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

15 . W et Z, identiques ou différents, représentent
 respectivement les groupes indiqués ci-dessus pour X et
 Y lorsque x₁ et x₂ valent respectivement zéro, ou
 encore un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone,
 le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P
 20 et/ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées
 ci-dessus ;

b) lorsque y = 1,

. x₁ et x₂ valent 1

. D a la même signification que A, B et C définis
 ci-dessus,

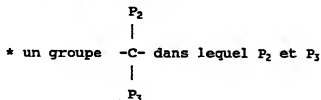
25 . W, X, Y et Z, identiques ou différents,
 représentent respectivement :

* les groupes indiqués ci-dessus pour X
 et Y lorsque x₁ et x₂ valent respectivement 1, ou

30 * un cycle aromatique de 6 à 14 atomes
 de carbone dont 2 atomes de carbone sont engagés
 respectivement dans une liaison avec A et D dans le cas
 de W, ou avec B et A dans le cas de X, ou avec C et B
 dans le cas de Y, ou avec D et C dans le cas de Z, ce
 cycle aromatique étant le cas échéant substitué par un,
 35

ou plusieurs groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus, ou

- 5 * un groupe du type $-(CH_2)_{x_3}-V-(CH_2)_{x_4}-$
 dans lequel x_3 et x_4 sont des nombres entiers variant de 1 à 3, et V représente un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou
 10 plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,



- 15 ont les significations indiquées ci-dessus,
 étant entendu que, aussi bien lorsque $y = 0$ ou 1, les dérivés polyazotés correspondant comportent 4 ou 5
 20 fonctions coordinantes dont une est représentée par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée ci-dessus, les autres fonctions coordinantes étant des groupes azotés choisis parmi:



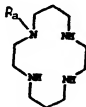
- 25 - les groupes-N-, ou -N- P_3 dans lesquels P_2 et P_3
 ont les significations indiquées ci-dessus,
 -les hétérocycles aromatiques azotés de 4 à 12 atomes de carbone, le cas échéant substitués par un, ou
 30 plusieurs, groupe P et/ou P_1 tels que définis ci-dessus,
 sous réserve que lorsque les dérivés polyazotés comportent 4 fonctions coordinantes,

* soit les trois groupes azotés sont des groupes

5 $\begin{array}{cc} P_2 & P_2 \\ | & | \end{array}$
 -N-, ou -N-P₂ tels que définis ci-dessus, les dérivés
 polyazotés correspondant comportant alors un cycle
 aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant
 substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁ tels
 que définis ci-dessus,

10 * soit un au moins parmi les trois groupes
 azotés représente un hétérocycle aromatique azoté, le
 cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P
 et/ou P₁ tels que définis ci-dessus,

les dérivés de formule a :



20 dans laquelle R_a représente :
 . un groupe -(CH₂)_n-COOH dans lequel n est un nombre
 entier variant de 1 à 3.

. ou un groupe -CH₂-

25 étant exclus.

COOH

Les hétérocycles aromatiques constituant les
 groupes azotés définis ci-dessus, sont plus
 particulièrement choisis parmi les dérivés des groupes
 suivants : pyridine, imidazole, quinoléine,
 30 isoquinoléine, pyrrole, pyrimidine, pyrazine,
 pyridazine, indole, carbazole, purine, phénazine,
 thiazole, isothiazole, oxazole, isoxazole.

Parmi les cycles aromatiques définis ci-dessus, on
 distinguera notamment les dérivés des groupes suivants:

35

benzène, biphenyle, naphthalène, azulène, anthracène, phénanthracène.

5

L'invention vise également les sels de ces dérivés avec des acides minéraux ou organiques. Il s'agit en particulier d'halogénures, à savoir de chlorures ou de bromures, ou encore d'iodures ou de fluorures, de sulfates, de phosphates, de nitrates, ou d'acétates et de citrates.

10

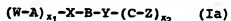
Les dérivés polyazotés de l'invention ou leurs sels avec des acides minéraux ou organiques peuvent exister sous forme d'hydrates.

15

Par la présence d'une fonction coordinante du type -COR, notamment du type -COOH, et de 3 ou 4 autres fonctions coordinantes de type azoté, les dérivés de l'invention constituent des réactifs de choix pour la formation, en association avec un métal de transition de complexes métalliques très stables.

20

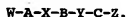
Des dérivés préférés de l'invention sont ceux correspondant à la formule suivante :



dans laquelle W, A, X, B, Y, C, Z, x_1 et x_2 ont les significations indiquées ci-dessus lorsque $y = 0$.

25

Parmi les dérivés de formule Ia sus-mentionnés, on distinguera plus particulièrement ceux caractérisés en ce que $x_1 = x_2 = 1$ et répondant à la formule Ib,



30

D'autres dérivés de formule Ia sont caractérisés en ce que x_1 ou x_2 est égal à 0.

Les dérivés dans lesquels $x_1 = 0$ répondent à la formule Ic



35

Lorsque $x_2 = 0$, les dérivés correspondants répondent à la formule Id

W-A-X-B-Y.

5 Des dérivés particulièrement avantageux de l'invention, répondant aux formules Ib, Ic ou Id sont caractérisés en ce qu'ils possèdent 4 fonctions coordinantes.

10 Parmi les dérivés de formule Ib, dans lesquels $x_1 = x_2 = 1$, on distinguera plus particulièrement ceux caractérisés en ce que l'un de W ou de Z représente le groupe -COR, R ayant la signification indiquée ci-dessus, tandis que l'autre de W ou de Z, ainsi que X et Y, représentent respectivement un groupe azoté.

15 Avantageusement, les composés sus-mentionnés sont caractérisés en ce que :

- l'un de W ou de Z représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle

. soit un groupe aminobenzyle

20 - X et Y représentent respectivement un groupe

-NH-

- A, B et C représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier variant de 1 à 4.

25 Parmi les dérivés de formule Ic, on distinguera plus particulièrement ceux dans lesquels :

- l'un de X ou de Z représente le groupe

-COR, R ayant la signification indiquée ci-dessus tandis que l'autre de X ou de Z, ainsi que Y, représentent un groupe azoté, et

30 - l'un de B, ou de C, ou de Y, est substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté

Avantageusement, les composés de formule Ic sont caractérisés en ce que

35 * l'un de X ou de Z représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

5

- . soit un groupe aminobenzyle,
- . soit une amine primaire $-NH_2$,



10

* Y représente un groupe $-N-$ dans lequel x représente un nombre entier de 1 à 4, et P représente :

15

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

- . soit un groupe aminobenzyle,
- . soit une amine primaire $-NH_2$,

20

* B et C représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x-$, x étant défini ci-dessus,

Parmi les dérivés de formule Id, on distinguera plus particulièrement ceux dans lesquels

- l'un de W ou de Y représente le groupe $-COR$ tel que défini ci-dessus, tandis que l'autre de W ou de Y, ainsi que X, représentent un groupe azoté, et

25

- l'un de A, ou de B, ou de X est substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté.

Des composés préférés de formule Id sont caractérisés en ce que

30

* l'un de W ou de Y représente

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

- . soit un groupe aminobenzyle,
- . soit une amine primaire $-NH_2$,

35



* X représente un groupe -N-
dans lequel x représente un nombre entier variant de 1
à 4 et P représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou
imidazolyle,

. soit un groupe aminobenzyle,

. soit une amine primaire -NH₂,

* A et B représentent respectivement un groupe
-(CH₂)_x, x étant défini ci-dessus.

Selon un aspect particulièrement avantageux de
l'invention, les composés de formule Ia sus-mentionnés
comportent 5 fonctions coordinantes.

Parmi ces derniers, des composés préférés
répondent à la formule Ib dans laquelle

- W, X, Y, et Z représentent un groupe azoté,

- l'un de W ou de Z est substitué par un groupe
alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un
groupe -COR, R ayant la signification indiquée ci-
dessus.

Avantageusement, les composés sus-mentionnés sont
caractérisés en ce que :

- l'un de W ou de Z représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou
imidazolyle,

. soit un groupe aminobenzyle,

. soit une amine primaire -NH₂,

- tandis que l'autre de W ou de Z représente un
groupe -NH-(CH₂)_x-COR dans lequel R et x ont les
significations indiquées ci-dessus,

. soit une amine primaire $-NH_2$,

* B et C représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x-$, x étant défini ci-dessus,

Parmi les dérivés de formule Id, on distinguera
5 plus particulièrement ceux dans lesquels

- l'un de W ou de Y représente le groupe $-COR$ tel que défini ci-dessus, tandis que l'autre de W ou de Y, ainsi que X, représentent un groupe azoté, et

- l'un de A, ou de B, ou de X est substitué
10 par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté.

Des composés préférés de formule Id sont caractérisés en ce que

* l'un de W ou de Y représente

15 . soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

. soit un groupe aminobenzyle,

. soit une amine primaire $-NH_2$,

20



* X représente un groupe $-N-$ dans lequel x représente un nombre entier variant de 1
25 à 4 et P représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

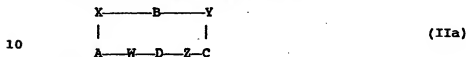
. soit un groupe aminobenzyle,

. soit une amine primaire $-NH_2$,

30

- A, B et C représentent respectivement $-(CH_2)_x-$,
x étant défini ci-dessus.

Une autre catégorie de dérivés préférés de
l'invention est représentée par ceux correspondant à la
formule générale IIa suivante :



dans laquelle W, A, X, B, Y, C, Z et D ont les
significations indiquées ci-dessus lorsque $y = 1$.

Des dérivés de formule IIa particulièrement
avantageux sont ceux comportant 5 fonctions
coordinantes et caractérisés en ce que :

- W, X, Y, et Z représentent respectivement un
groupe azoté,

- l'un de W, X, Y ou Z étant substitué par un
groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone lui-même
substitué par le groupe -COR, R ayant la
signification indiquée ci-dessus.

Avantageusement, les dérivés sus-mentionnés sont
caractérisés en ce que :

- W, X, Y et Z représentent respectivement

* soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou
imidazolyle, le cas échéant substitué par un groupe
alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone lui-même substitué
par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée
ci-dessus.



* soit un groupe -NH-, ou -N-, x et R ayant les
significations indiquées ci-dessus.

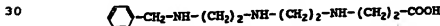
5 D'une manière générale, l'ensemble des dérivés préférés de l'invention, décrits ci-dessus, comportent avantageusement, à titre de fonction coordinante du type -COR, un groupe carboxyle -COOH.

Des dérivés de formule Ia particulièrement avantageux de l'invention sont ceux comportant un cycle aromatique, notamment un groupe phényle, et un groupe -COR, notamment un carboxyle, placés respectivement aux extrémités de la chaîne principale de ces composés (c'est-à-dire la chaîne constituée par W et/ou X, Y, et/ou Z). Parmi de tels dérivés, on distinguera plus particulièrement ceux caractérisés en ce que :

- 15 - lorsque $x_1 = x_2$ (dérivés de formule Ib), W ou Z représente un groupe phényle ou un groupe aminobenzyle;
 - lorsque $x_1 = 0$, (dérivés de formule Ic) ou lorsque $x_2 = 0$ (dérivés de formule Id), X ou Z, dans le premier cas, ou , W ou Y, dans le second cas, représente un
 20 groupe phényle ou un groupe aminobenzyle.

L'aspect préféré de tels dérivés provient du fait que la présence de ce cycle aromatique en addition des autres fonctions coordinantes, confère une très bonne
 25 stabilité aux complexes métalliques obtenus à partir de ces dérivés.

A titre d'exemple de tels dérivés, on citera notamment celui dont la formule est la suivante :



Des dérivés de formule IIa particulièrement avantageux sont ceux pour lesquels W, X, Y et Z
 35 représentent une amine secondaire ou tertiaire, l'un de ces 4 constituants étant substitués par un groupe

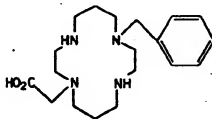
5 $-(CH_2)_x-COR$, x et R étant défini ci-dessus, tandis qu'un autre de ces 4 constituants, est substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un cycle aromatique, notamment un groupe phényle.

10 Les raisons de l'aspect préféré de ces dérivés sont identiques à celles précisées ci-dessus pour ceux de formule Ia comportant un groupe $-COR$ et un cycle aromatique.

15 Il faut préciser également que cette structure de type cyclame des dérivés de formule II précisée ci-dessus est particulièrement avantageuse pour la formation de complexes avec un métal ; une telle structure semble en effet, orienter de façon optimale les fonctions coordinantes vis-à-vis du métal auquel ces fonctions vont se lier pour former le complexe métallique (ou complexant).

20 L'aspect avantageux de la présence d'un cycle aromatique dans la structure des dérivés sus-mentionnés, réside dans le fait que le caractère hydrophobe de ce cycle aromatique éloigne les molécules d'eau environnantes, empêchant ainsi l'eau d'être activée au niveau du complexant.

25 A titre d'exemple, un dérivé de type cyclame particulièrement préféré est celui représenté par la formule suivante :



35 La préparation des dérivés de l'invention est essentiellement basée sur des condensations successives

mettant en jeu les réactions classiques de la chimie organique.

5

Ainsi, on a avantageusement recours à l'une des réactions de condensation a) à c) suivantes pour la synthèse des dérivés de l'invention, et, plus particulièrement ceux de formule Ia.

10

a) Dans la condensation a), on fait réagir un dérivé réactif 1, plus spécialement un halogénure R_1-Z , avec une amine primaire 2 H_2N-R_2 ou une amine

P (ou P_1)

15

secondaire 3 $H-N-R_2$ selon le schéma :

P (ou P_1)

|

$R_1-Z + H_2NR_2$ ou R_1-N-R_2

P (ou P_1)

|

20

-----> R_1-NHR_2 ou R_1-N-R_2

Dans l'halogénure R_1Z , Z représente plus spécialement du chlore ou du brome.

25

R_1 correspond à une partie du dérivé à synthétiser et est choisi parmi les groupes correspondant aux entités $W-A-$, $(W-A)_{x_1}-X-B-$, $(W-A)_{x_1}-X-B-Y-C-$, ou $-A-X-B-Y-C-Z$, $-B-Y-(C-Z)_{x_2}$ ou $-C-Z$.

Les dérivés 2 ou 3 sus-mentionnés sont alors choisis respectivement parmi les groupes dans lesquels

30

P (ou P_1)

|

$-NH-R_2$, ou $N-R_2$ correspondent aux entités

$-X-B-Y-(C-Z)_{x_2}$, $-Y-(C-Z)_{x_2}$, $-Z$ ou $W-$, $(WA)_{x_1}-X-$, et $(W-$

$A)_{x_1}-X-B-Y-$, dans lesquels W, A, Y, B, Y, C, Z, P, P_1 ,

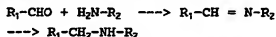
35

x_1 et x_2 ont les significations indiquées ci-dessus lorsque $y = 0$.

- 5 Cette réaction de condensation est avantageusement réalisée en milieu basique.

Les réactifs sont mis en oeuvre selon des quantités équimolaires, et la température est de préférence de 80 à 120°C.

- 10 b) Selon la condensation b), on fait réagir un aldéhyde 4 de formule $R_1\text{-CHO}$ dans laquelle R_1 a la signification indiquée ci-dessus en a), avec une amine primaire 2 telle qu'indiquée ci-dessus en a), ce qui conduit à une base de Schiff, puis on effectue une
15 étape de réduction. Le schéma de cette condensation peut être illustré comme suit :



- 20 Dans le cas des condensations du type a) ou b) sus-mentionnées, la fonction -COR est, le cas échéant, protégée à l'aide de groupes protecteurs appropriés, tels qu'un ester, ladite fonction coordinante étant déprotégée à l'aide d'une réaction d'hydrolyse après la réaction de condensation.

- 25 Il est, notamment, particulièrement avantageux de réaliser les condensations a) et b) sus-mentionnées à l'aide d'une amine primaire 2 $H_2N\text{-}R'_2$ (dans le cas des condensations a) et b)) ou d'une amine

30

35

P (ou P₁)

5 |
secondaire 3 -NH-R'₂ (dans le cas de la condensation a)), ces dérivés aminés étant choisis respectivement, en fonction de R₁, parmi les groupes

P (ou P₁)

10 |
pour lesquels -NH-R'₂, ou -N-R'₂ correspondent aux entités
-X-B-Y-(C-Z)_{x₂}, -Y-(C-Z)_{x₂}, -Z ou W-, (WA)_{x₁}-X-, et (W-A)_{x₁}-X-B-Y-, dans lesquels un des constituants W, A, X, B, Y, C et Z est substitué par un groupe nitrile du
15 |
type -(CH₂)_x-CN, x ayant la signification indiquée ci-dessus.

Après l'étape de condensation, et le cas échéant de réduction, le groupe nitrile est hydrolysé en
20 |
fonction acide -COOH, cette dernière subissant, le cas échéant, une étape de fonctionnalisation pour obtenir un groupe -COR.

A titre illustratif, l'obtention des dérivés

P (ou P₁)

25 |
aminés du type H₂N-R'₂, et -HN-R'₂
est réalisée de la manière suivante : condensation de l'acrylonitrile avec une amine primaire du type R₄-NH₂ dans laquelle R₄ représente une amine primaire H₂N-R₃-,
30 |
ou H₂N-R₆- (la fonction NH₂ étant, le cas échéant, protégée à l'aide d'une groupe protecteur du type tosylo, mésitylo, ou phthalimide, puis déprotégée après condensation avec l'acrylonitrile) ou une amine

secondaire HN-R_5^- , ou HN-R_6^- , P et P_1 ayant

5

| |
P (ou P_1) P (ou P_1)

les significations indiquées ci-dessus, ces dérivés aminés correspondant respectivement aux entités X-B-Y-C-, Y-C-, -B-Y, -A-X-B-Y, selon le schéma $\text{R}_4\text{-NH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCN} \rightarrow \text{R}_4\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$.

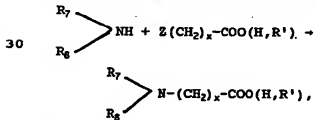
10

Il faut préciser que la simple condensation de l'acrylonitrile sur un dérivé d'amine, suivie de l'hydrolyse de la fonction nitrile en fonction acide, permet d'obtenir directement un dérivé de l'invention si le dérivé d'amine de départ comprend 4 fonctions azotées coordinantes.

15

En variante, l'introduction de la fonction coordinante du type -COR soit sur les dérivés intermédiaires utilisés dans les condensations a) et b) sus-mentionnées, soit sur les dérivés finaux obtenus par ces condensations a) et b) (réalisées dans ce dernier cas à partir de dérivés intermédiaires ne comportant pas de groupe -COR), est avantageusement réalisée par condensation d'un halogénure d'ester ou d'acide du type $\text{Z-(CH}_2)_x\text{-COO(H, R')}$ dans lequel x, Z et R' sont tels que définis ci-dessus, sur le dérivé aminé intermédiaire ou final (dont certaines fonctions amines sont, le cas échéant protégées) selon le schéma:

25



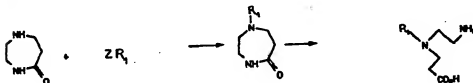
30

35

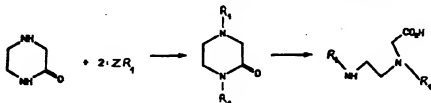
R_7 et R_8 représentant respectivement un atome d'hydrogène, ou un des groupes indiqués ci-dessus pour R_1 .

c) Une autre condensation c), utilisable dans la synthèse des dérivés de l'invention, comprend la réaction d'un ou de deux dérivés réactifs 1 de formule R_1-Z , dans laquelle R_1 représente $W-A-$, $W-A-X-B-$, $X-B-$, $-B-Y$, $-B-Y-C-Z$, avec une pipérazinone, suivie d'une réaction d'hydrolyse de la fonction amide.

Cette condensation donne lieu soit à une monosubstitution selon le schéma :



, ou à une disubstitution selon le schéma :



Pour obtenir des dérivés cycliques de formule IIa, monosubstitués, on effectue la condensation d) d'un dérivé 5 portant deux fonctions amine primaire correspondant à la formule $H_2N-T_1-R_9-T_2-NH_2$, avec un dialdéhyde 6, correspondant à la formule $OHC-T_1-R_{10}-T_2-CHO$, T_1 et T_2 , identiques ou différents, représentant une chaîne alcoylène $-(CH_2)_x-$, dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 3, le cas échéant substituée par un, ou plusieurs, groupe P, ou par un, ou plusieurs, groupe P_1 , P et P_1 étant tels que définis

ci-dessus, R_9 et R_{10} , identiques ou différents, ont les significations indiquées ci-dessus pour X ou Y lorsque $y = 1$. Puis on soumet le produit cyclisé résultant à une étape de réduction.

Pour préparer la diamine 5, on a avantageusement recours au dinitrile correspondant, de formule $NC-T_1-R_9-T_2-CN$, soumis à une étape de réduction.

La réduction est effectuée à l'aide d'un agent réducteur en présence de catalyseur d'hydrogénation, le cas échéant, sous pression.

Des résultats satisfaisants sont obtenus en opérant avec de l'hydrogène. Le catalyseur est constitué par exemple par le nickel de Raney.

Le produit sous forme de dinitrile permet d'introduire aisément, selon les réactions classiques de la chimie organique, les substitutions souhaitées sur les entités présentes sur la chaîne.

Pour favoriser la réaction du dialdéhyde avec la diamine, on utilise avantageusement un réactif de couplage. Parmi les agents appropriés, on citera le chlorure de nickel hexahydraté.

Pour l'étape de réduction, on a recours à un agent réducteur utilisé de préférence avec un catalyseur d'hydrogénation.

Un mode de synthèse d'un dérivé cyclique de l'invention sera plus particulièrement détaillé dans les exemples de réalisation de dérivés de l'invention qui suivent.

Les dérivés définis ci-dessus forment des complexes métalliques capables de fixer réversiblement l'oxygène.

L'invention vise donc des complexes métalliques, le cas échéant sous forme d'hydrates, formés par un

dérivé d'amine tel que défini ci-dessus associé à un métal.

5 Des métaux appropriés à la mise en oeuvre de l'invention comprennent les métaux de transitions, en particulier le cobalt, le chrome, le fer, le manganèse, le ruthénium, le rhodium, le cuivre, le nickel, le palladium, l'osmium, et le platine.

10 Des métaux de transition préférés sont choisis parmi le cobalt, le cuivre, le nickel, le manganèse et le fer.

15 Dans les complexes métalliques de l'invention, les métaux de transition préférés, indiqués ci-dessus, sont, sous forme réduite, à l'état de valence +2 avant la réaction avec l'oxygène.

20 Les complexes métalliques mis en oeuvre selon l'invention sont donc chargés positivement. Leur charge est équilibrée par un contre-ion ; il s'agit d'un anion inerte vis-à-vis des réactions chimiques ou électrochimiques utilisées pour désorber l'oxygène, pour le transporter ou le régénérer. Des anions particulièrement appropriés sont choisis parmi les halogénures, les sulfates, les phosphates, les nitrates.

25 Les halogénures sont de préférence des ions bromures ou des ions chlorures.

30 Ils peuvent être également constitués par des iodures ou des fluorures.

Les anions peuvent être également des anions organiques, par exemple des acétates ou des citrates.

35 D'une manière avantageuse, de tels complexes métalliques présentent une solubilité en milieu aqueux supérieure ou égale à 0, 5M et préférentiellement de l'ordre de 1M.

5 A une concentration de 1M, la viscosité de la solution aqueuse de ces complexes est inférieure ou égale à environ 2 fois la viscosité de l'eau.

10 En outre, ces complexes métalliques sont capables de fixer l'oxygène lorsqu'ils sont mis en présence d'un mélange gazeux où la pression partielle d'oxygène est avantagement de l'ordre de 0,2bar (c'est-à-dire équivalent à la pression atmosphérique), notamment à la température de 15°C.

15 Le coefficient de diffusion de ces complexes dans le milieu n'excède pas 5 fois le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous dans le même milieu.

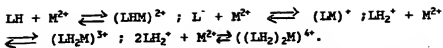
La durée de vie de ces complexes est avantagement supérieure à un mois, et peut atteindre une année ou plus.

20 Pour former ces complexes, on fait avantagement réagir, en l'absence d'oxygène, le métal sous forme de sel avec un composé polyazoté de l'invention. Des sels permettant d'effectuer aisément la réaction de complexation sont notamment des acétates, des nitrates, ou des halogénures.

25 La réaction est avantagement réalisée en solution aqueuse. On utilise plus spécialement des quantités équimolaires de composés polyazotés et de sel métallique.

30 Selon le pH auquel se trouve la solution et selon le schéma de coordination favorisé par le métal, des équilibres différents interviennent entre le composé polyazoté, ou encore ligand, le métal et la forme complexée.

35 Si l'on désigne par LH le ligand sous sa forme neutre et par M^{2+} , le métal, on observe les équilibres suivants :



A chaque équilibre correspond une constante dite constante de métallation.

La quantité de complexe formé résulte d'un équilibre de coordination et est donc fonction de la température à laquelle la solution est maintenue, du rapport des concentrations initiales des deux entités réactives et du pH de la solution.

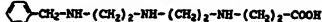
Le pH de la solution est d'autant plus important qu'il conditionne la réactivité du ligand avec le sel métallique. En effet, les fonctions amine, lorsqu'elles sont protonées, ne coordinent que très faiblement un métal, alors que lorsqu'elles sont déprotonées, elles participent pleinement à la réaction de coordination. Par conséquent, les formes préférées des dérivés de l'invention seront du type LH ou L. Le choix du pH de la solution aqueuse pour la préparation du complexe métallique se fera donc pour chaque produit par évaluation préalable des constantes de protonation du ligand.

L'étude par les inventeurs des complexes métalliques des dérivés de formule I et ceux de formule α a mis en évidence leurs propriétés de fixation réversible de l'oxygène moléculaire.

Grâce à leur stéréochimie, au nombre et à la combinaison des groupes donneurs d'électrons (fonctions coordinantes) et, le cas échéant, des groupes électro-attracteurs (halogène, groupe nitro, groupe alcoxy), l'ensemble de ces complexes métalliques, appelés ci-après complexe II, sont particulièrement utiles comme transporteurs d'oxygène. Ces complexes présentent avantageusement une constante d'affinité pour

l'oxygène moléculaire comprise entre 10^4 et 10^7 M¹L et une durée de vie supérieure à 1 mois, en milieu aqueux.

Il est intéressant d'observer que la constante d'affinité du dérivé de formule



est de 10^6 M¹L alors que le produit correspondant possédant un autre groupe pyridyle à la place de la fonction -COOH possède une constante d'affinité de 10^{11} M¹L (MARTELL et al, J. Chem.Soc. Chem. Commun. (1984) 335). Ce résultat souligne l'intérêt de la présence d'un groupe -COOH, ou d'un dérivé d'un tel groupe, dans les composés de l'invention.

L'invention vise, selon un autre aspect, un procédé de séparation et de production d'oxygène, à partir d'un mélange gazeux le contenant, comprenant la mise en oeuvre de tels complexes II, le cas échéant, sous forme de sels, comme définis ci-dessus, et/ou sous forme d'hydrate.

Le procédé de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend

- la mise en contact en solution aqueuse ou partiellement aqueuse du mélange de gaz avec un complexe métallique II tel que défini ci-dessus, dans des conditions permettant l'absorption de l'oxygène de ce mélange de gaz, ce qui conduit à la formation d'un dimère qui, dans sa forme neutre, répond à la formule XO_2X dans laquelle X représente une molécule de complexe métallique,

- la désorption de l'oxygène fixé dans le dimère (réalisé dans un compartiment différent de celui utilisé pour l'étape d'absorption), et

- la récupération de l'oxygène désorbé.

Dans l'étape de mise en contact, le complexe métallique II est en solution aqueuse ou partiellement aqueuse, à une concentration de 0,1M à 1M à un pH de 6 à 8. Le complexe peut être formé in situ en ajoutant un dérivé d'amine et un sel métallique dans un milieu aqueux ou partiellement aqueux.

Par solution partiellement aqueuse, on entend un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau. Comme exemples de solvant organique, on citera des solvants alcooliques tels que le méthanol et l'éthanol.

En variante le complexe métallique est en solution aqueuse ou partiellement aqueuse, immobilisée sur une membrane hydrophile perméable à l'oxygène. Cette membrane comprend un support formé d'un film polymère non poreux. Des polymères utilisables comprennent les polysulfones, les polyamides, les polyesters, les polyoléfines, les polycarbonates, des polyhydrocarbures halogénés, des polyorganosilanes, des polyorganosiloxanes, des polyvinyls, et des polyimides.

L'une des faces de la membrane est en contact avec le mélange gazeux renfermant l'oxygène, la désorption de l'oxygène fixé par le complexe métallique étant effectuée par l'autre face.

La désorption de l'oxygène fixé dans le dimère, est réalisée par exemple par le vide. Lorsque le complexe métallique est utilisé en solution, on abaisse la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère environnant la solution, cette pression partielle est par exemple abaissée de 0,2 à 0,03 bar.

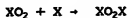
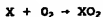
Lorsque le complexe métallique est en solution immobilisée sur une membrane, on abaisse la pression partielle et/ou on applique une différence de température de part et d'autre de la membrane.

La différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane est par exemple de 0,1 bar.

La différence de température est de l'ordre de 10°C.

Selon un autre mode de réalisation de l'étape de désorption, on oxyde par voie électrochimique, le dimère XO_2X en appliquant un potentiel approprié entre deux électrodes d'une cellule électrochimique.

La fixation de l'oxygène par un complexe métallique en solution aqueuse peut se schématiser selon les équilibres suivants, où X représente le complexe métallique :



La forme dimérique XO_2X , résultant de la complexation de O_2 par deux complexes métalliques est la forme prépondérante en milieu aqueux.

De tels dimères entrent également dans le cadre de l'invention.

Il est bien entendu que l'on entend par "oxygène" l'oxygène moléculaire, ou encore dioxygène (O_2) dans ce qui précède.

L'exemple 1 illustre la synthèse de dérivés de l'invention par réaction de l'acrylonitrile avec un dérivé d'amine.

Exemple 1 : SYNTHESE DU DERIVE DE FORMULE 1 :



1ère étape

Préparation du nitrile

A 10 ml d'acrylonitrile (0,152 mole) (JANSSEN CHIMICA, réf. 14963.25), on ajoute 60 g de

triéthylènetétramine (0,41 mole) (JANSSEN CHIMICA, réf.15792.78) sur une durée de 30 minutes environ. La solution bleue formée est alors agitée à température ambiante pendant 24 heures. L'excès de triéthylènetétramine est chassé par distillation sous pression (= 0,1 mmHg) et le liquide résiduel est utilisé sans autre purification.

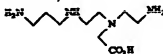
2ème étape

Hydrolyse du nitrile en acide

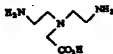
Le nitrile obtenu est porté à reflux pendant 10 heures 30 minutes dans 100 ml d'eau et 50 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). Après refroidissement et concentration, l'acide est précipité par ajout d'acétone et refroidissement. Le précipité est filtré et lavé à l'acétone. Le solide obtenu après filtration est recristallisé dans un mélange eau/acide sulfurique/acétone. Après filtration, rinçage à l'acétone puis séchage, 15 g d'acide sont recueillis sous forme de poudre blanche.

RMN¹H(D₂O) : δ 2,88(t,2H), 3,41(t,2H), 3,51(m,12H).

Suivant un mode opératoire identique au précédent, le dérivé de formule



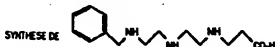
est obtenu par condensation du dérivé de formule



avec l'acrylonitrile, suivie d'une étape d'hydrolyse.

Les exemples 2 à 5 illustrent la synthèse de dérivés de l'invention selon la condensation b) par réaction d'un aldéhyde avec une amine primaire.

Exemple 2 : SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ DE FORMULE 2 :



1ère étape

Préparation du nitrile

A 0,304 mole d'acrylonitrile on ajoute sur une durée d'une heure environ 0,92 mole de diéthylènetriamine (JANSSEN CHIMICA, réf.11431.82). Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. L'excès de diéthylènetriamine est éliminé par distillation sous pression réduite (= 0,1 mmHg). Le liquide jaune résiduel correspondant au produit désiré est alors utilisé sans autre purification.

2ème étape

Condensation du nitrile obtenu sur le benzaldéhyde et réduction de l'imine

On porte à reflux pendant 30 minutes, un mélange de 7,8 g du nitrile (0,05 mole) avec 5,1 ml de benzaldéhyde (0,05 mole) (JANSSEN CHIMICA, réf.10522.46) et 40 ml d'éthanol absolu. Après évaporation de l'alcool, le produit est hydrogéné en présence de 1 g de Pd/C à 10 % dans 60 ml d'éthanol absolu dégazé pendant 4 jours. Le catalyseur est éliminé par filtration et le filtrat est évaporé à sec. L'huile résiduelle orange est utilisée sans autre purification.

3ème étape

Hydrolyse du nitrile en acide

L'huile obtenue est portée à reflux pendant 8 heures 30 minutes dans 120 ml d'eau et 25 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). L'acide est précipité par ajout d'acétone et refroidissement pendant 1 jour à -15°C . Le précipité est filtré et recristallisé dans un mélange eau/acide sulfurique/acétone. Après filtration, lavage par l'acétone puis séchage, 2,74 g d'acide sont recueillis sous forme de poudre blanche.

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{D}_2\text{O})$: $\delta 2,87(\text{t}, 2\text{H})$, $3,40(\text{t}, 2\text{H})$, $3,53(\text{t}, 8\text{H})$,
 $4,42(\text{s}, 2\text{H})$, $7,5(\text{s}, 5\text{H})$

L'analyse élémentaire indique la présence de deux molécules d'acide sulfurique et d'une molécule d'eau par molécule de dérivé 2 dans le solide obtenu.

Exemple 3 : SYNTHESE DU DERIVE DE FORMULE 3



1ère étape

Préparation du nitrile

On opère comme décrit dans l'exemple 2.

2ème étape

Condensation du nitrile obtenue sur le pyridine-2-carboxaldéhyde et réduction de l'imine.

On porte à reflux pendant 30 minutes, 8,2 g du nitrile (52,56 mmole) et 5 ml de pyridine-2-carboxaldéhyde (JANSSEN CHIMICA, réf.13182.87) dans 40 ml d'éthanol absolu. Après évaporation de l'alcool, le produit est hydrogéné en présence de 1 g de Pd/C à 10 $\bar{\text{t}}$ dans 40 ml d'alcool éthylique absolu dégazé pendant 4 jours. Le catalyseur est filtré et le filtrat est

éaporé à sec. L'huile résiduelle orange est utilisée sans autre purification.

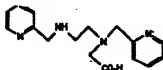
3ème étape

Hydrolyse du nitrile en acide

L'huile obtenue est portée pendant 7 heures 30 minutes dans 200 ml d'eau et 50 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). L'acide est précipité par ajout d'acétone et refroidissement pendant 2 jours à -15°C . Le précipité beige est filtré et lavé par l'acétone puis recristallisé dans un mélange eau/acide sulfurique/acétone. Après filtration, rinçage par l'acétone puis séchage, 10 g d'acide sont recueillis sous forme de poudre beige.

RMN $^1\text{H}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2,89(t, 2H) ; 3,42(t, 2H) ; 3,6(m, 8H) ; 4,63(s, 2H) ; 7,87(t, 1H) ; 7,96(d, 1H) ; 8,37(t, 1H) ; 8,77(d, 1H).

Exemple 4 : SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ DE FORMULE 4



1ère étape

Synthèse de bis(pyridyl-2)1,6-diaza-2,5 hexane

On porte à reflux pendant 20 minutes, 3,5 ml d'éthylènediamine (52,4 mmole) (JANSSEN CHIMICA, réf.11842.08) et 10 ml de pyridine-2-carboxaldéhyde (105,2 mmole) dans 40 ml d'éthanol absolu.

Après évaporation de l'alcool, le produit est hydrogéné pendant cinq jours en présence de 1,5 g de Pd/C à 10 $\bar{\text{t}}$ dans 60 ml d'éthanol absolu. Le catalyseur est éliminé par filtration et le filtrat est évaporé à sec. L'huile résiduelle est utilisée sans autre purification.

2ème étape

Condensation de l'acrylonitrile sur l'amine obtenue

5 L'amine obtenue est portée à reflux dans 20 ml d'acétonitrile. A cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte sur 1 heure environ une solution de 1 ml d'acrylonitrile dans 10 ml d'acétonitrile. L'addition terminée, le chauffage à reflux est prolongé
10 pendant 30 minutes puis le solvant est évaporé sous vide. L'huile résiduelle orange est utilisée sans autre purification.

3ème étape

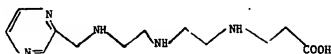
Hydrolyse du nitrile en acide

15 L'huile obtenue est portée à reflux pendant 1 heure 30 minutes dans 20 ml d'eau et 15 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). La solution est évaporée à sec puis neutralisée par la soude jusqu'à pH d'environ 10. la solution marron obtenue est alors
20 lavée quatre fois par 150 ml de chloroforme. La phase aqueuse devenue orange est concentrée à 10 ml puis neutralisée par 30 ml d'acide chlorhydrique 6N. La suite des opérations suivantes est alors répétée quatre fois : concentration du filtrat, précipitation par
25 ajout d'éthanol, filtration et récupération du filtrat. La totalité des sels minéraux présents dans la solution est ainsi éliminée. Le solide beige récupéré après par évaporation du solvant du dernier filtrat est recristallisé dans un mélange éthanol/acide
30 chlorhydrique 6N. Après filtration puis séchage, 850 mg d'acide sont recueillis sous forme de fines aiguilles blanches.

35 RMN $^1\text{H}(\text{D}_2\text{O})$: δ 2,9(t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$) ; 3,37(s, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$) ; 3,42(t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$) ; 3,58-3,72(m, 4H, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$) ; 7,96(t, 2H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$) ; 8,08(d, 2H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$) ;

8,49 (t, 2H, H₅-Pyr) ; 8,82 (d, 2H, H₆-Pyr).

Exemple 5 : SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ DE FORMULE 5



1ère étape

Préparation du nitrile :

A 0,304 mole d'acrylonitrile, on ajoute sur une durée d'une heure environ 0,923 mole de diéthylènetriamine. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. L'excès de diéthylènetriamine est éliminé par distillation sous pression réduite (= 0,1 mmHg). Le nitrile est obtenu par distillation sous pression réduite (0,05 mmHg) du liquide jaune résiduel. On recueille ainsi 39 g d'un liquide épais incolore dont le point d'ébullition est de 130-140°C sous 0,05 mmHg. Rdt : 85 %.

2ème étape

Condensation du nitrile obtenu sur le pyrimidine-2-carboxaldehyde et réduction de l'imine

On porte à reflux pendant 20 à 30 minutes 0,05 mole du nitrile pendant 20 à 30 minutes avec 0,05 mole de pyrimidine-2-carboxaldehyde dans 50 ml d'éthanol absolu. Après évaporation de l'alcool, le produit est hydrogéné pendant 3 à 5 jours en présence de 2 g de Pd/C à 10 % dans 50 ml d'éthanol absolu dégazé. Le catalyseur est éliminé par filtration et le filtrat est évaporé à sec.

L'huile résiduelle obtenue correspondant au produit désiré est utilisée sans autre purification.

Hydrolyse du nitrile en acide

L'huile résiduelle obtenue précédemment est portée à reflux pendant 1 à 2 heures dans 60 à 120 ml d'eau et 30 à 60 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). L'acide est précipité par ajout d'éthanol et refroidissement pendant 1 à 4 jours. Le précipité est filtré et recristallisé dans un mélange eau/acide sulfurique/alcool. Après filtration, lavage par l'éthanol absolu puis séchage, l'acide est recueilli sous forme de poudre blanche.

En partant des aldéhydes et des amines primaires mentionnés dans le tableau I, les produits suivants ont été obtenus.

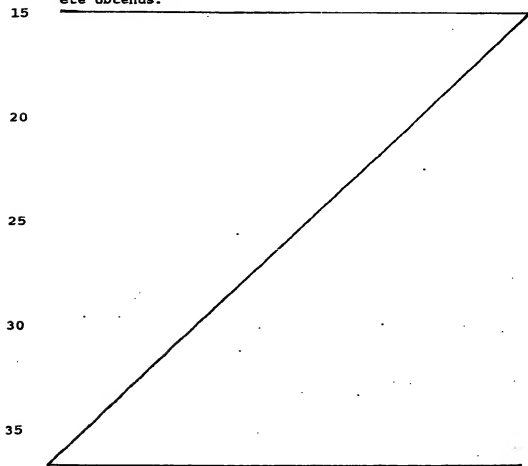
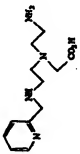

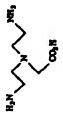


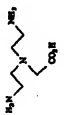





Tableau I

Dérivé obtenu	aldéhyde	amine primaire
		
		
		

Exemple 6 : Synthèse de dérivés selon la
condensation a) par réaction d'un chlorure avec une
amine :

Les conditions générales utilisées sont notamment
les suivantes :

On porte à reflux une solution de 0,1 mole d'amine
dans 100 ml de toluène en présence de 0,1 mole
d'amidure de sodium. On ajoute ensuite goutte à goutte
une solution de 0,1 mole de chlorure d'alcoyle dans 100
ml de toluène et l'ébullition est maintenue pendant 1
heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel
est repris par 100ml d'eau. La phase organique est
décantée, évaporée sous vide et le produit obtenu est
dissous dans l'éthanol et précipité en faisant passer
un courant de chlorure d'hydrogène. On recueille le
produit après filtration, lavage à l'éthanol et
recristallisation du brut obtenu dans un mélange
eau/acide chlorhydrique/éthanol.

En opérant comme indiqué ci-dessus, les composés
figurant dans le tableau II, ont été préparés en
partant d'une amine $\text{HN}(\text{R}_2, \text{R}_3)$ et d'un chlorure $\text{R}_1\text{-Cl}$
pour lesquels les significations des substituants sont
respectivement indiquées

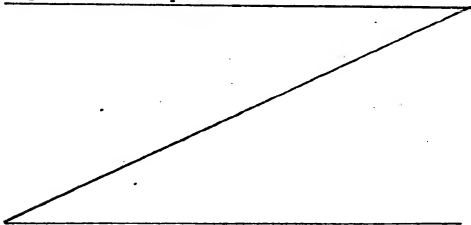


Tableau II

dérivé obtenu	R ₁	R ₂	R ₃

Exemple 7 : Synthèse de dérivés selon la condensation d) par réaction d'une piperazinone et d'un chlorure d'alcyle.

5 La réaction de condensation est effectuée notamment comme suit :

1ère étape :

Synthèse de la piperazinone

On ajoute lentement (3 heures environ), 0,15 mole
10 de chloroacétate d'éthyle (JANSSEN CHIMICA, réf.22041.22) dans 100 ml d'éthanol à une mole d'éthylènediamine dissoute dans 300 ml d'éthanol, puis 0,15 mole d'éthylate de sodium. Le précipité formé est éliminé par filtration, le filtrat est évaporé et
15 l'excès d'éthylène diamine chassé par distillation. La piperazinone est alors formée par chauffage à 200°C sous pression réduite (5 mmHg) et recristallisée dans un mélange acétone/éther de pétrole.

2ème étape :

20 condensation du chlorure d'acide sur la piperazinone

On porte à reflux une solution de 0,1 mole de piperazinone dans 100 ml de toluène en présence de 0,1 mole d'amidure de sodium. On ajoute ensuite goutte à
25 goutte une solution de 0,1 mole de chlorure d'alkyle dans 100 ml et poursuit l'ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est lavé à l'eau, évaporé à sec et le produit obtenu utilisé sans autre purification.

30 3ème étape :

Hydrolyse de la piperazinone

Le produit décrit ci-dessus est porté à reflux pendant 10 heures dans 100 ml d'eau et 100 ml d'acide sulfurique concentré. Après concentration à 100 ml,

5 l'acide est précipité par ajout d'éthanol et refroidissement à -15°C . Le produit attendu est recueilli par filtration, lavage à l'éthanol et recrystallisation dans un mélange eau/acide sulfurique/éthanol.

10 Dans les tableaux IIIa et IIIb, on indique les produits obtenus en partant des chlorures R₁-Z et de pipérazinone.

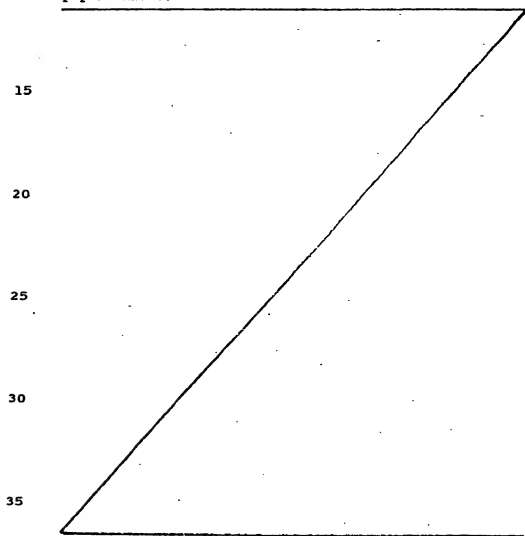


Tableau IIIa : monocondensation

Dérivé obtenu	chlorure d'alcyle RCl	Pipérazine

Exemple 8 : Synthèse de dérivés par réaction d'une amine secondaire avec un halogénure d'ester.

On fait réagir du bromoacétate d'éthyle (JANSSEN CHIMICA, réf.15859.48) avec une amine secondaire (R_2 , R_3)NH dans les conditions suivantes :

on porte à reflux pendant plusieurs heures (4 à 12 heures) 0,1 mole d'amine, 0,1 mole de bromoacétate d'éthyle et 0,1 mole de carbonate de sodium dans 200 ml d'éthanol. Par distillation, on chasse ensuite, 100 ml d'éthanol et la solution résiduelle est additionnée de glace pilée. Le précipité obtenu est recueilli par filtration, puis séché.

Le solide isolé, sans autre purification, est porté à reflux pendant environ 2 heures dans 50 ml d'eau et 50 ml d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$). L'acide formé est précipité par ajout d'éthanol et maintenu à -15°C pendant 24 heures. Le précipité est ensuite filtré et recristallisé dans un mélange eau/acide sulfurique/éthanol. Après filtration, lavage par l'éthanol et séchage, l'acide est recueilli sous forme de poudre blanche.

On indique dans le tableau IV les produits obtenus selon l'amine de départ utilisée.

25

30

35

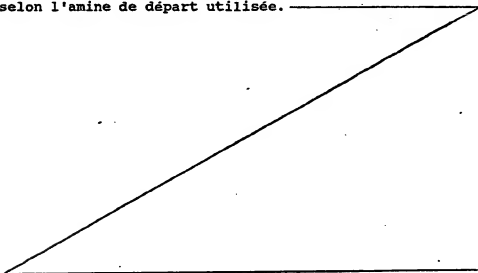












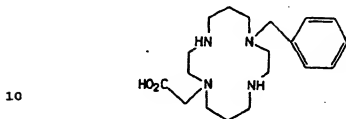


Tableau IV

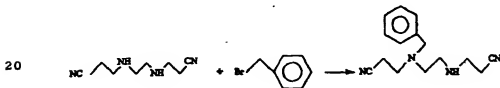
Derivé obtenu	Antie secondaire	Traitement
		hydrolyse
		hydrolyse
		hydrolyse
		hydrolyse
		hydrolyse
		hydrolyse

Exemple 9 : Synthèse selon la condensation d) d'un
 5 dérivé cyclique de formule

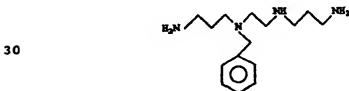


Cette synthèse est effectuée selon les étapes
 suivantes :

1 : réaction d'un dinitrile et du bromure de benzyle
 15 selon le schéma :



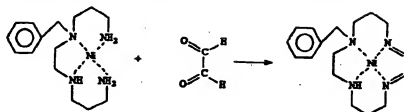
2 : réduction pour obtenir le dérivé diamino
 25 correspondant de formule



3 : condensation avec un dialdéhyde en présence de
 35

chlorure de nickel hexahydraté selon le schéma :

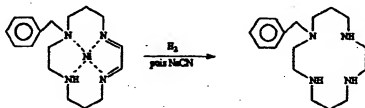
5



10

4 : Hydrogénation, suivie d'une réaction de décomplexation par traitement avec NaCN, selon :

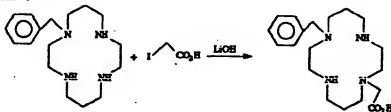
15



20

5 : Fixation d'une chaîne à terminaison carboxylique selon :

25



30

Ces étapes sont réalisées comme suit :

1 : réaction d'un dinitrile avec un bromure de benzyle

Après addition rapide de 35g de N,N'-bis(cyano-2-éthyl)-diamino-1,2 éthane dans 274 ml d'éthanol absolu, on ajoute lentement et goutte à goutte 24,8 ml (0,210 mole) de bromure de benzyle. On porte cette solution à reflux pendant 2 heures puis on laisse revenir à

35

température ambiante. Le précipité blanc est éliminé par filtration, le filtrat est évaporé et on isole 76,5 g d'une huile jaune.

On ajoute 111 ml d'eau distillée et 58 ml de chloroforme à l'huile obtenue et après agitation vigoureuse, on ajuste le pH à 8 par addition de 11 ml de soude à 30 %. La phase organique est alors isolée, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée. On isole 48 g d'huile jaune.

Après chromatographie sur silice sous moyenne pression, on isole 8,6 g d'une huile correspondant au produit de monobenzylolation.

2 : Réduction

On procède à l'hydrogénation de 7 g de cette huile dissous dans 35 ml d'éthanol. Le catalyseur est éliminé par filtration sur Célite (marque déposée) et le filtrat est évaporé à sec.

On additionne 3 ml d'acide chlorhydrique concentré et 30 ml d'éthanol absolu. On isole le produit attendu sous forme de chlorhydrate.

3 : Condensation avec le dialdéhyde.

A 4 g de N-benzyl bis(amino-3 propyl) diamino-1,2 éthane dissous dans 60,6 ml d'eau, on ajoute 3,6 g de chlorure de nickel hexahydraté et on refroidit le milieu réactionnel à 5°C. On additionne alors goutte à goutte 2,5 ml de glyoxal à 40 % en solution aqueuse.

4 : Réaction d'hydrogénation et de décomplexation.

Après une nuit à température ambiante on procède à la réaction d'hydrogénation sous une pression de 20 bars dans un autoclave, en présence de 1,5 g de nickel de Raney à 50 % dans l'eau.

Après avoir éliminé le nickel par filtration, on ajoute 3,8 g de cyanure de sodium au filtrat et on

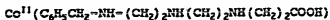
5 porte le tout à reflux pendant 2 heures. La solution est alors refroidie et extraite plusieurs fois au chloroforme. On sèche alors la phase organique sur sulfate de magnésium et on évapore à sec pour récupérer le produit attendu.

5 : Greffage de la chaîne carboxylique

10 A 3 g (0,01 mole) de cyclame N-benzylé, dissous dans 45 ml d'éthanol et 9 ml d'eau, on ajoute 0,168 g (0,004 mole) d'hydroxyde de lithium monohydraté. A 3°C, on additionne ensuite goutte à goutte 0,002 mole d'acide bromoacétique dans 7 ml d'eau. La solution est
15 portée à reflux pendant 21 heures puis les solvants sont éliminés par évaporation. Le produit obtenu est redissous dans 10 ml d'eau et 15 ml de chloroforme. Après plusieurs extractions au chloroforme, la phase aqueuse est isolée et concentrée. Après ajout de 3 ml d'acide chlorhydrique concentré goutte à goutte, le
20 cyclame disubstitué est précipité par addition de 30 ml d'éthanol absolu et maintien pendant 1 jour à -15°C.

Le précipité est filtré et recristallisé dans un mélange éthanol/eau/HCl.

25 Exemple 11 : Préparation du complexe métallique de formule :



On dissout 96 mg de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH(CH}_2)_2\text{NH(CH}_2)_2\text{NH-(CH}_2)_2\text{NH-(CH}_2)_2\text{-COOH, 2H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}]$ dans 20 ml d'eau, à un
30 pH de 7,47, sous argon, à 22°C. Après dissolution totale du ligand (ou encore dérivé de l'invention), le pH est de 2,25.

L'ajout de 50 mg d'acétate de cobalt tétrahydraté à la solution induit une évolution du pH qui atteint une valeur d'équilibre de 3,51.

35

L'ajout de soude à cette solution permet ensuite d'ajuster le pH à la valeur souhaitée.

Pour une concentration en complexe métallique de $7.10^{-3}M$, on ajuste le pH à une valeur de 7,37.

Chacune des étapes de cette préparation est effectuée sous atmosphère inerte et les réactifs sont préalablement conditionnés de façon à ne contenir aucune trace d'oxygène.

Si ces étapes sont conduites en présence d'oxygène, le complexe métallique réagit avec l'oxygène pour conduire au dimère peroxy $LCOO_2CoL$ dans lequel L représente le dérivé d'amine de l'invention.

Exemple 12 : Détermination de la quantité d'oxygène absorbé par un complexant de l'invention

A. Par volumétrie :

.. Méthode générale

On effectue une mesure directe de la quantité d'oxygène absorbé par une solution de complexe métallique en opérant comme suit :

Dans un ballon tricol de 100 ml, 20 ml d'une solution aqueuse de ligand à la concentration de $10^{-2}M$ et à un pH connu, est en équilibre avec un mélange gazeux contenant de l'oxygène à une pression partielle connue, le tout étant maintenu à une température constante de 25°C.

Un tube capillaire préalablement calibré, contenant un index de mercure, est relié au ballon, de même qu'un capteur de pression et un doigt en verre coudé, capable de contenir un sel métallique.

Lorsque l'ensemble des différentes parties du montage est à l'équilibre et isolé de l'extérieur par un système de fermeture étanche, et lorsque le sel métallique est introduit par rotation du doigt coudé,

dans la solution maintenue sous agitation, l'abaissement de la pression à l'intérieur du montage, provoqué par l'absorption de l'oxygène contenu dans le mélange gazeux environnant la solution, est instantanément compensé par le déplacement de l'index de mercure dans le capillaire. Lorsque l'index est stabilisé, un nouvel équilibre est atteint et la mesure du volume correspondant est une mesure directe du volume de gaz absorbé. Il est alors possible d'évaluer les concentrations respectives de KO_2X et X et ainsi d'évaluer la constante KO_2 (une correction est cependant nécessaire à apporter en raison de la variation de la pression partielle de O_2 dans l'atmosphère avant et après équilibre).

15 . Résultats obtenus avec le ligand $pF(C_6H_4)-CH_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-COOH$ (pF =parafluoro)

On ajoute 0,053 g d'acétate de cobalt à 20 ml d'une solution aqueuse contenant ce ligand à une concentration de $10^{-2}M$, à un pH de 7,56. On observe un déplacement de volume de 0,294 ml. Dans les conditions de température et de pression de l'expérience, ce volume correspond à $1,19 \cdot 10^{-5}$ mole d'oxygène absorbé.

En tenant compte des équilibres de protonation et métallation du complexe, il est alors possible de calculer une constante KO_2 de $2,6 \times 10^4$.

Cette valeur est confirmée par une expérience réalisée avec une solution de ce même ligand, de même concentration, à un pH initial de 8,10, avant introduction du sel de cobalt. Le déplacement est alors de 0,464 ml, ce qui correspond à une absorption de $1,86 \times 10^{-5}$ mole de O_2 .

B. Titrage potentiométrique

Par titrage potentiométrique d'une solution contenant un ligand et un sel métallique, en équilibre avec un mélange gazeux contenant de l'oxygène, il est possible d'évaluer la constante K_{O_2} en calculant la différence avec le titrage réalisé en anaréobie.

C. Par spectrophotométrie UV visible.

Une solution aqueuse contenant un ligand et un sel métallique, quelque soit leur concentration respective, présente un spectre d'absorption rigoureusement plat entre 300 et 500 nm, lorsque cette solution est maintenue sous atmosphère dépourvue d'oxygène.

Lorsque cette solution est mise en contact avec l'air ou un mélange gazeux contenant de l'oxygène, un large pic d'absorption apparaît entre 300 et 500 nm, et plus généralement entre 300 et 400 nm. L'intensité de ce pic d'absorption varie en fonction du pH de la solution et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère en équilibre avec la solution.

Les spectres UV visible enregistrés pour des ligands de l'invention en présence d'acétate de cobalt, en équilibre avec l'oxygène de l'air, à deux pH différents, montrent que le rapport des intensités maximales des pics correspond parfaitement au rapport des volumes de O_2 absorbé, mesurés pour ces mêmes ligands dans des conditions de pH et température identiques à celles des enregistrements de spectres.

Exemple 13 : Désorption de l'oxygène complexé.

La désorption de l'oxygène complexé peut s'effectuer par abaissement de la pression partielle de O_2 si la constante d'affinité, K_{O_2} , est inférieure à 10^7 , ou par oxydation électrochimique.

Ces deux méthodes sont testées pour les ligands décrits dans cette invention.

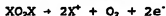
1. Abaissement de la pression partielle de O_2 .

La mesure de la quantité d'oxygène désorbé par abaissement de la pression partielle de O_2 est effectuée par spectrophotométrie UV visible.

L'intensité du pic d'absorption entre 300 et 400 nm étant directement proportionnelle à la concentration en forme XO_2X , la différence des intensités de ce pic enregistré pour une solution en équilibre avec une atmosphère riche en oxygène puis appauvrie en oxygène, est une mesure directe de la quantité d'oxygène désorbé.

2. Désorption par oxydation électrochimique.

L'oxydation électrochimique de XO_2X entraîne la désorption de O_2 selon :



L'évaluation du potentiel à appliquer pour que l'oxydation ait lieu et que la désorption intervienne, est effectuée à l'aide d'une cellule électrochimique d'une capacité volumique de 20 ml, constituée de deux compartiments séparés par une membrane de type anionique (RAI4035). Les électrodes utilisées sont celles qui ont été évaluées comme permettant le meilleur transfert électronique. Classiquement, on enregistre le courant qui traverse la cellule pour un potentiel imposé entre les deux électrodes. Les courbes intensité/potentiel résultant de cette étude permettent de déterminer le potentiel minimal qu'il est nécessaire d'appliquer pour que la réaction d'oxydoréduction intervienne. La quantité d'oxygène désorbé est ensuite évaluée en reliant le compartiment anodique de la cellule électrochimique à un volumètre (BROOKS EMERSON), qui permet une lecture directe du volume d' O_2 désorbé à tout instant au cours de l'électrolyse.

REVENDECATIONS

1. Dérivés polyazotés correspondant à la
 5 formule générale suivante :



dans laquelle y vaut 0 ou 1,

- 10 a) lorsque y = 0 :

. x_1 et x_2 valent 0 ou 1, x_1 et x_2 ne pouvant pas valoir 0 simultanément ;

. les constituants A, B et C, identiques ou différents, représentent :

- 15 - une chaîne alcoylène $-(\text{CH}_2)_x-$, dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 4, le cas échéant substituée par un, ou plusieurs, groupe P, ou par un, ou plusieurs, groupe P_1 , P_1 représentant un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, le cas
 20 échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P, P représentant :

* un groupe -COR

dans lequel R représente un hydroxyle (-OH), une amine primaire, ou substituée par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, une fonction -OR' dans
 25 laquelle R' représente soit un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, soit un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone ;

- * un cycle aromatique de 6 à 14 atomes
 30 de carbone, le cas échéant substitué en position ortho et/ou méta et/ou para par un atome d'halogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, hydroxy, un groupe aryle, un hétérocycle aromatique, un groupe nitro, un groupe
 35 $-(\text{CH}_2)_t$ -COR dans lequel R a la signification indiquée

ci-dessus, et t représente un nombre entier de 0 à 4, ou une amine primaire ou substituée par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

5 * un hétérocycle aromatique, notamment azoté, de 4 à 12 atomes de carbone, le cas échéant substitué en position ortho, et/ou méta, et/ou para, par un atome d'halogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, hydroxy, un hétérocycle aromatique, un groupe aryle, un groupe nitro, un groupe $-(CH_2)_t-COR$ dans lequel R a la signification indiquée ci-dessus et t représente un nombre entier de 0 à 4, ou une amine primaire ou substituée par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

15 * un groupe amine primaire, ou substitué par un, ou deux, groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

 * un groupe CN,

20 * un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

 * un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

 * une fonction hydroxyle,

25 * un groupe nitro,

 * un atome d'halogène,

 - un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone dont 2 atomes de carbone sont engagés respectivement dans une liaison avec W et X dans le cas de A, ou avec X et Y dans le cas de B, ou avec Y et Z dans le cas de C, ce cycle aromatique étant le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁, P et P₁ ayant les significations indiquées ci-dessus,

30 - un groupe du type $-(CH_2)_{x_3}-V-(CH_2)_{x_4}-$ dans lequel

35 x₃ et x₄ sont des nombres entiers variant de 1 à 3, et

V représente un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,

les constituants X et Y, identiques ou différents, représentent respectivement :

- lorsque x_1 et x_2 valent respectivement 1 :

- 10
$$\begin{array}{c} P_2 \\ | \end{array}$$
- * un groupe -N- dans lequel P_2 représente un atome d'hydrogène ou le groupe P ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,
- 15 * un hétérocycle aromatique azoté, de 4 à 12 atomes de carbone dont 2 atomes de carbone sont engagés respectivement dans une liaison avec A et B dans le cas de X, ou avec B et C dans le cas de Y, cet hétérocycle étant le cas échéant, substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,
- 20 - lorsque $x_1 = 0$ ou lorsque $x_2 = 0$: le substituant Y ou X respectivement terminal représente
- * un groupe -COR dans lequel R a la signification indiquée ci-dessus.
- 25 * un hétérocycle aromatique azoté, de 4 à 12 atomes de carbone, le cas échéant substitué en position ortho, et/ou méta, et/ou para, par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,
- 30 * un groupe CN,
- * un groupe

$$P_2$$

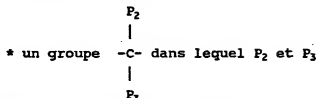
$$|$$

$$-N-P_1$$

- 5 dans lequel P_2 et P_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou le groupe P ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus,
- 10 . W et Z, identiques ou différents, représentent respectivement les groupes indiqués ci-dessus pour X et Y lorsque x_1 et x_2 valent respectivement zéro, ou encore un cycle aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus ;
- 15 b) lorsque $y = 1$,
- . x_1 et x_2 valent 1
- . D a la même signification que A, B et C définis ci-dessus,
- 20 . W, X, Y et Z, identiques ou différents, représentent respectivement :
- * les groupes indiqués ci-dessus pour X et Y lorsque x_1 et x_2 valent respectivement 1, ou
- * un cycle aromatique de 6 à 14 atomes
- 25 de carbone dont 2 atomes de carbone sont engagés respectivement dans une liaison avec A et D dans le cas de W, ou avec B et A dans le cas de X, ou avec C et B dans le cas de Y, ou avec D et C dans le cas de Z, ce cycle aromatique étant le cas échéant substitué par un,
- 30 ou plusieurs groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus, ou
- * un groupe du type $-(CH_2)_{x_3}-V-(CH_2)_{x_4}-$
- dans lequel x_3 et x_4 sont des nombres entiers variant de 1 à 3, et V représente un cycle aromatique de 6 à 14
- 35 atomes de carbone, le cas échéant substitué par un, ou

plusieurs, groupe P et/ou P_1 , P et P_1 ayant les significations indiquées ci-dessus, ou

5



ont les significations indiquées ci-dessus,
 étant entendu que, aussi bien lorsque $y = 0$ ou 1, les composés polyazotés correspondant comportent 4 ou 5 fonctions coordinantes dont une est représentée par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée ci-dessus, les autres fonctions coordinantes étant des groupes azotés choisis parmi:

15

$$\begin{array}{cc}
 P_2 & P_2 \\
 | & | \\
 - \text{ les groupes } -N-, \text{ ou } -N-P_3 \text{ dans lesquels } P_2 \text{ et } P_3 \\
 \text{ont les significations indiquées ci-dessus,} \\
 20 \quad - \text{ les hétérocycles aromatiques azotés de 4 à 12} \\
 \text{atomes de carbone, le cas échéant substitués par un, ou} \\
 \text{plusieurs, groupe P et/ou } P_1 \text{ tels que définis ci-} \\
 \text{dessus,}
 \end{array}$$

25 sous réserve que lorsque les composés polyazotés comportent 4 fonctions coordinantes,

* soit les trois groupes azotés sont des groupes

30

$$\begin{array}{cc}
 P_2 & P_2 \\
 | & | \\
 -N-, \text{ ou } -N-P_3 \text{ tels que définis ci-dessus, les composés} \\
 \text{polyazotés correspondant comportant alors un cycle} \\
 \text{aromatique de 6 à 14 atomes de carbone, le cas échéant} \\
 \text{substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou } P_1 \text{ tels} \\
 \text{que définis ci-dessus,}
 \end{array}$$


35

- * soit un au moins parmi les trois groupes azotés représente un hétérocycle aromatique azoté, le cas échéant substitué par un, ou plusieurs, groupe P et/ou P₁ tels que définis ci-dessus, les dérivés de formule α :



dans laquelle R₁ représente :

- . un groupe $-(CH_2)_n-COOH$ dans lequel n est un nombre entier variant de 1 à 3.

. ou un groupe $-CH_2-$  $-COOH$ étant exclus

2. Dérivés polyazotés selon la revendication 1 correspondant à la formule suivante :



dans laquelle W, A, X, B, Y, C, Z, x_1 et x_2 ont les significations indiquées dans la revendication 1 lorsque $y = 0$.

3. Dérivés selon la revendication 2, caractérisés en ce que $x_1 = x_2 = 1$ et correspondant à la formule suivante :



4. Dérivés selon la revendication 2, caractérisés en ce que $x_1 = 0$ et correspondant à la formule suivante :



5. Dérivés selon la revendication 2, caractérisés en ce que $X_2 = 0$ et correspondant à la formule suivante:



6. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisés en ce qu'ils comportent 4 fonctions coordinantes, dont une est représentée par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, les autres étant des groupes azotés tels que définis dans la revendication 1.

7. Dérivés selon la revendication 6, correspondant à la formule Ib, caractérisés en ce que l'un de W ou de Z représente le groupe -COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, tandis que l'autre de W ou de Z, ainsi que X et Y, représentent respectivement un groupe azoté,

de préférence :

- l'un de W ou de Z représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazole

. soit un groupe aminobenzyle

- X et Y représentent respectivement un groupe

-NH-

- A, B et C représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier variant de 1 à 4.

8. Dérivés selon la revendication 6, correspondant à la formule Ic, caractérisés en ce que :

- l'un de X ou de Z représente le groupe

-COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, tandis que l'autre de X ou de Z ainsi que Y, représentent un groupe azoté, et

- l'un de B, ou de C, ou de Y est substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté,

5 de préférence :

- l'un de X ou de Z représente :
 - . soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,
 - 10 . soit un groupe aminobenzyle,
 - . soit une amine primaire $-NH_2$,



- 15 - Y représente un groupe -N- dans lequel x représente un nombre entier de 1 à 4, et P représente :

- . soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,
- 20 . soit un groupe aminobenzyle,
- . soit une amine primaire $-NH_2$,

- B et C représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x-$, x étant défini ci-dessus.

25 9. Dérivés selon la revendication 6, correspondant à la formule Id, caractérisés en ce que :

- l'un de W ou de Y représente le groupe -COR tel que défini ci-dessus, tandis que l'autre de W ou de Y, ainsi que X, représentent un groupe azoté, et

- 30 - l'un de A, ou de B, ou de X est substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté,

de préférence :

- 35 - l'un de W ou de Y représente.

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

- 5 . soit un groupe aminobenzyle,
 . soit une amine primaire $-NH_2$,



- 10 - X représente un groupe $-N-$
 dans lequel x représente un nombre entier variant de 1 à 4 et P représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

- 15 . soit un groupe aminobenzyle,
 . soit une amine primaire $-NH_2$
 - A et B représentent respectivement un groupe $-(CH_2)_x$, x étant défini ci-dessus.

20 10. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisés en ce qu'ils comportent 5 fonctions coordinantes, dont une est représentée par le groupe $-COR$, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, les autres étant des groupes azotés tels que définis dans la revendication 1.

25 11. Dérivés selon la revendication 10, correspondant à la formule Ib, caractérisés en ce que:

- a) - W, X, Y, et Z représentent un groupe azoté,
 - l'un de W ou de Z est substitué par un groupe
 30 alcyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe $-COR$, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1,

de préférence :

- 35 - l'un de W ou de Z représente :

- soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,
- 5 soit un groupe aminobenzyle,
 soit une amina primaire -NH_2 ,
- tandis que l'autre de W ou de Z représente un groupe $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_x\text{-COR}$ dans lequel R et x ont les significations indiquées dans la revendication 1,
- 10 - X et Y représentent respectivement un groupe -NH- ,
 - A, B et C représentent respectivement un groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_x$, x étant défini ci-dessus,
 ou encore,
- 15 b) - l'un de W ou de Z représente le groupe -COR , R ayant la signification indiquée dans la revendication 1,
 - tandis que l'autre de W et de Z, ainsi que X et Y représentent un groupe azoté, et
 - l'un de A, X, B, Y, ou C est substitué par un
- 20 groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe azoté,
 de préférence :
 - l'un de W ou de Z représente :
25 soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,
 soit un groupe aminobenzyle,
 soit une amina primaire -NH_2 ,
 - l'un de X ou de Y représente -NH- tandis que
-
- 30
-
- 35



l'autre de X et de Y représente -N- dans lequel x représente un nombre entier variant de 1 à 4 et P représente :

. soit un groupe pyridyle, pyrimidyle ou imidazolyle,

. soit un groupe aminobenzyle,

. soit une amine primaire -NH₂,

- A, B et C représentent respectivement -(CH₂)_x-, x étant défini ci-dessus.

12. Dérivés selon la revendication 1, correspondant à la formule générale suivante :



dans laquelle W, A, X, B, Y, C, Z et D ont les significations indiquées dans la revendication 1 lorsque y = 1.

13. Dérivés selon la revendication 12, caractérisés en ce qu'ils comportent 5 fonctions coordinantes, dont une est représentée par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, les autres étant des groupes azotés tels que définis dans la revendication 1.

14. Dérivés selon la revendication 13, caractérisés en ce que :

- W, X, Y et Z représentent respectivement un groupe azoté,

- l'un de W, X, Y ou Z étant substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone lui-même

substitué par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1,

de préférence :

- W, X, Y et Z représentent respectivement

* soit un groupe pyrimidyle ou imidazolyle, le cas échéant substitué par un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone lui-même substitué par le groupe -COR, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1,



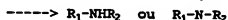
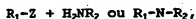
* soit un groupe -NH-, ou -N-, x et R ayant les significations indiquées dans la revendication 1.

15. Méthode de préparation des dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend la mise en oeuvre de l'une au moins des étapes de condensation suivantes, à savoir :

- la réaction d'un halogénure du type R_1-Z dans lequel Z représente un halogène, notamment du chlore ou du brome, et R_1 correspond à une partie du dérivé à synthétiser et est choisi parmi les groupes correspondant aux entités $W-A$, $(W-A)_{x_1}-X-B$, $(W-A)_{x_1}-X-B-Y-C$, ou $-A-X-B-Y-C-Z$, $-B-Y-(C-Z)_{x_2}$ ou $-C-Z$ avec amine primaire $\underline{2}$ H_2N-R_2 ou une amine



secondaire $\underline{3}$ $H-N-R_2$ selon le schéma :



les dérivés d'amine 2 et 3 sus-mentionnés étant alors respectivement choisis parmi les groupes dans lesquels

P (ou P₁)

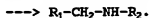
-NH-R₂, ou -N-R₂ correspondent aux entités

-X-B-Y-(C-Z)_{x₂}, -Y-(C-Z)_{x₂}, -Z ou W-, (WA)_{x₁}-X-, et (W-A)_{x₁}-X-B-Y-, dans lesquels W, A, Y, B, Y, C, Z, P,

10 P₁, x₁ et x₂ ont les significations indiquées dans la revendication 1 lorsque y = 0,

- la réaction d'un aldéhyde 4 de formule R₁-CHO dans laquelle R₁ a la signification indiquée ci-dessus, avec une amine primaire 2 telle qu'indiquée ci-dessus,

15 suivie d'une étape de réduction, selon le schéma

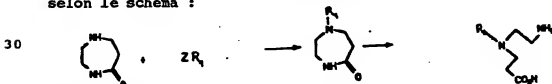


- la réaction de l'acrylonitrile avec le dérivé d'amine 2 ou 3, ce qui conduit à la formation d'une chaîne terminée par un groupe nitrile, suivie d'une

20 étape d'hydrolyse pour transformer le groupe CN en un groupe -COOH, puis le cas échéant une étape de fonctionnalisation pour obtenir un groupe -COR,

- la réaction d'un halogénure de formule R₁-Z sus-mentionnée dans laquelle R₁ représente W-A-, W-A-X-B-, X-B-, -B-Y-, -B-Y-C-Z, avec une pipérazinone,

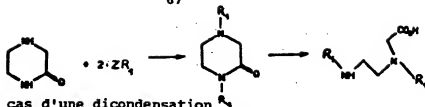
25 suivie d'une réaction d'hydrolyse de la fonction amide, selon le schéma :



dans le cas d'une monocondensation,
ou selon le schéma

35

67



dans le cas d'une dicondensation,

- la condensation d'un dérivé 5 portant deux fonctions amine primaire, cette diamine 5 correspondant à la formule $H_2N-T_1-R_9-T_2-NH_2$, avec un dialdéhyde 6, correspondant à la formule $OHC-T_1-R_{10}-T_2-CHO$, T_1 et T_2 , identiques ou différents, représentant une chaîne alcoylène $-(CH_2)_x-$, dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 3, le cas échéant substituée par un, ou plusieurs, groupe P, ou par un, ou plusieurs, groupe P_1 , P et P_1 étant tels que définis ci-dessus, R_9 et R_{10} , identiques ou différents, ont les significations indiquées dans la revendication 1 pour X ou Y lorsque $y = 1$, suivie d'une étape de réduction du produit cyclisé résultant de la condensation précédente.

16. Complexes métalliques caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un atome de métal, notamment de Co, Ni, Fe, Mn, et d'un dérivé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, y compris les dérivés de formule α .

17. Méthode de préparation des complexes selon la revendication 16 caractérisée en ce qu'elle comprend la réaction entre le métal sous forme de sel, notamment sous forme d'acétate, de nitrate, ou d'halogénures, avec un dérivé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

18. Procédé de séparation ou de production d'oxygène à partir d'un mélange de gaz le contenant, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - la mise en contact du mélange de gaz avec un complexe métallique selon la revendication 16, dans des conditions permettant l'absorption de l'oxygène du mélange de gaz, ce qui conduit à la formation d'un dimère, qui, dans sa forme neutre, répond à la formule XO_2X dans laquelle X représente une molécule de complexe métallique,
- 10 - la désorption de l'oxygène fixé dans le dimère et
- 15 - la récupération de l'oxygène désorbé, le complexe métallique étant de préférence en solution aqueuse ou partiellement aqueuse à une concentration de 0,1M à 1M à un pH de 6 à 8, ou en variante, étant en solution immobilisée sur une membrane perméable à l'oxygène, cette membrane comprenant un support formé d'un film polymère non poreux dont l'une des faces est en contact avec le mélange gazeux renfermant l'oxygène,
- 20 la désorption de l'oxygène fixé par le complexe métallique étant effectuée par l'autre face, la désorption étant réalisée de préférence par désorption électrochimique ou par le vide, en particulier par abaissement de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère environnant la solution,
- 25 lorsque le complexe métallique est réalisé en solution aqueuse ou partiellement aqueuse, et/ou en appliquant une différence de température de part et d'autre d'une membrane lorsque le complexe métallique est en solution immobilisée sur une membrane.
- 30 19. Dimère de formule XO_2X dans lequel X représente un complexe métallique selon la revendication 16.